

Aqueous dispersion of low-solubility UV-absorbers.

Patent number: EP0474595

Publication date: 1992-03-11

Inventor: JOELLENBECK MARTIN DR (DE); REINEHR DIETER DR (DE); BURDESKA KURT DR (CH)

Applicant: CIBA GEIGY AG (CH)

Classification:

- **international:** D06M13/352; D06P1/642; D06P1/651; D06M13/00; D06P1/64; (IPC1-7): C09B67/46; D06M13/358; D06P1/642

- **European:** D06M13/352; D06P1/642L; D06P1/651B2

Application number: EP19910810661 19910820

Priority number(s): CH19910000605 19910228; CH19900002790 19900828

Also published as:



JP5194931 (A)



EP0474595 (B1)

Cited documents:



EP0345219



US3629192



DE2536335



FR2546544

[Report a data error here](#)

Abstract of EP0474595

Stable aqueous dispersions of UV-absorbing benzotriazole compounds containing (a) 5 to 50 per cent by weight of a benzotriazole compound of the formula in which X₁, X₂ and the rings A and B have the meaning or substitution given in claim 1, (b) 0 to 18 per cent by weight of an anionic compound and (c) 0 to 18 per cent by weight of a non-ionic compound, with the proviso that of the components (b) and (c) at least one must be present. These dispersions are excellent compositions for improving the light fastness of dyeings on synthetic fibres, in particular polyester fibres or acid-modified polyester fibres.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 474 595 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 91810661.8

(51) Int. Cl.⁵: D06P 1/642, D06M 13/358,
C09B 67/46

(22) Anmeldetag: 20.08.91

(30) Priorität: 28.08.90 CH 2790/90
28.02.91 CH 605/91(72) Erfinder: Jöllenbeck, Martin, Dr.
Guntramstrasse 39
W-7800 Freiburg (DE)
Erfinder: Reinehr, Dieter, Dr.
Wolfsheule 10
W-7842 Kandern (DE)
Erfinder: Burdeska, Kurt, Dr.
Laufenburgerstrasse 30
CH-4058 Basel (CH)(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.03.92 Patentblatt 92/11(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB IT LI SE(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

(54) Wässrige Dispersion schwerlöslicher UV-Absorber.

(57) Wässrige stabile Dispersionen von UV-absorbierenden Benzotriazolverbindungen enthaltend
(a) 5 bis 50 Gewichtsprozent einer Benzotriazolverbindung der Formel

worin X₁, X₂ und die Ringe A und B die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung bzw. Substitution haben,
(b) 0 bis 18 Gewichtsprozent einer anionischen Verbindung und

(c) 0 bis 18 Gewichtsprozent einer nichtionischen Verbindung, mit der Massgabe, dass von den Komponenten (b) und (c) mindestens eine vorhanden sein muss.

Diese Dispersionen sind ausgezeichnete Mittel zum Verbessern der Lichtechtheit von Färbungen auf Synthesefasern insbesondere Polyesterfasern oder säuremodifizierten Polyesterfasern.

EP 0 474 595 A1

EP 0 474 595 A1

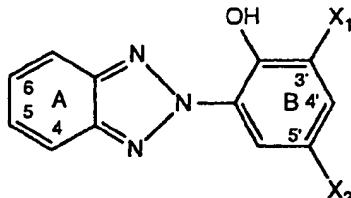
Wässrige Dispersion schwerlöslicher UV-Absorber

Die vorliegende Erfindung betrifft ein wässrige Dispersion von schwerlöslichen UV-Absorbern und ihre Verwendung beim Färben von Synthesefasern, insbesondere Polyesterfasern oder säuremodifizierten Polyesterfasern.

Die erfindungsgemäße wässrige Dispersion ist dadurch gekennzeichnet, dass sie (a) 5 bis 50 Gewichtsprozent einer Benzotriazolverbindung der Formel

10

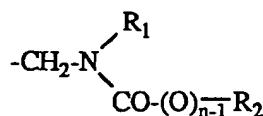
(1)



15

20

25



30

darstellen, in der

R₁ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₈-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Aralkyl oder C₆-C₁₀-Aryl,R₂ C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₇-Alkenyl, C₆-C₈-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Aralkyl, C₈-C₁₀-Aralkenyl oder C₆-C₁₀-Aryl und

n 1 oder 2 bedeuten und sofern n = 1 ist,

35

R₁ und R₂ zusammen mit dem Ringbrückenglied

40

auch einen ein- oder mehrkernigen stickstoffhaltigen Heterocyclus bilden können und in diesem Falle R₁-CO- oder unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Methylen und R₂ C₂-C₄-Alkylen, C₂-C₄-Alkenylen, C₆-C₁₀-Arylen oder Di-, Tetra- oder Hexahydro-C₆-C₁₀-Arylen, wobei die freien Valenzen der cyclischen Reste stets ortho zueinander stehen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, C₆-C₁₀-Aryl, C₇-C₁₀-Aralkyl oder C₆-C₈-Cycloalkyl beseutzen,

der Ring A in den Stellungen 4, 5 und 6 durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, Carbonsäure-C₁-C₄-alkylester, Carbonsäureamid, Sulfonsäure-C₁-C₄-alkylester, C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder Halogen und

45

der Ring B in den Stellungen 3', 4' und 5' durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, C₆-C₁₀-Aryl, C₇-C₁₀-Aralkyl oder C₆-C₈-Cycloalkyl substituiert sein kann,

(b) 0 bis 18 Gewichtsprozent einer anionischen Verbindung und

(c) 0 bis 18 Gewichtsprozent einer nichtionischen Verbindung enthält, mit der Massgabe, dass von den Komponenten (b) und (c) mindestens eine vorhanden sein muss.

50

Vorteilhafterweise enthält die erfindungsgemäße wässrige Dispersion 10 bis 45 Gewichtsprozent der Komponente (a), 0,5 bis 15 Gewichtsprozent der Komponente (b) und 0,5-15 Gew. proz. der Komponente (c). Komponente (a) hat zweckmässigerweise eine Partikelgrösse unter 5 µm.

Sowohl Komponente (a) als auch die Komponenten (b) und (c) können als Einzelverbindung oder in Form eines Gemisches vorhanden sein.

55

Stellen die Substituenten R₁ und R₂ C₁-C₁₀-Alkyl bzw. C₁-C₂₀-Alkyl dar, so kann es geradkettig oder verzweigt sein, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek. Butyl, tert. Butyl, Amyl, Isoamyl, tert. Amyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Isooctyl, n-Nonyl, Isononyl, n-Decyl, n-Dodecyl, Heptadecyl, Octadecyl oder Eicosyl.

EP 0 474 595 A1

Bedeutet R_1 und R_2 C_6 - C_{10} -Aryl, dann kann es ein mono- oder bicyclischer aromatischer Rest wie Phnyl oder Naphthyl sein.

Als C_7 - C_{10} -Aralkyl bedeutet R_1 und R_2 z.B. Benzyl, Phenethyl, α -Methylphenethyl oder α,α -Dimethylbenzyl.

Stellen R_1 und R_2 C_5 - C_8 -Cycloalkyl dar, so kann es Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl sein.

C_2 - C_{17} -Alkenyreste R_2 sind z.B. Vinyl, Allyl, 1-Propenyl, 2-Butenyl, 2-Pentenyl, 2-Hexenyl, 2-Decenyl, 3,6,8-Decatrienyl oder 2-Heptadecenyl.

Stellt R_2 C_8 - C_{10} -Araalkenyl dar, so kann es Styryl oder Cinnamyl sein.

Wenn R_1 und R_2 untereinander verbunden sind und R_1 das Glied $-CO-$ ist, dann bedeutet R_2

- als C_2 - C_4 -Alkylen, Ethylen, Trimethylen oder Tetramethylen, unter Bildung der stickstoffhaltigen Heterocyclen 2,5-Dioxopyrrolidin, 2,6-Dioxopiperidin und 2,7-Dioxoazacycloheptan,

- als C_2 - C_4 -Alkenylen, Vinylen, Propenylen oder Butenylen unter Bildung des Heterocyclus 2,5-Dioxo- Δ^3 -pyrrolin oder 2,3,6,7-Tetrahydro-1H-azepin-2,7-dion;

- als C_8 - C_{10} -Arylen, o-Phenylens oder o-Naphthylens unter Bildung der Heterocyclen 1H-Isoindol-1,3(2H)-dion (Phthalimid) bzw. 2H-Benz[f]isoindol-1,3-dion oder

- als Di-, Tetra- oder Hexahydro- C_8 - C_{10} -arylen, Cyclohexadien oder Cyclohexen unter Bildung z.B. der Heterocyclen 3,4-Dihydro-, -3,4,5,6-Tetrahydro- bzw. 3,4,5,6,8,9-Hexahydrophthalimid.

Wenn R_1 und R_2 untereinander verbunden sind und R_1 unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Methylen ist, dann, bei den oben angegebenen Bedeutungen von R_2 , bilden sich anstelle der Dioxo- die entsprechenden Oxoverbindungen.

Bevorzugte stickstoffhaltige Heterocyclen sind z.B. Lactame wie Propiolactame, Butyrolactame und ϵ -Caprolactame, 2,5-Dioxopyrrolidin und 3,4-Di-, 3,4,5,6-Tetra- und 3,4,5,6,8,9-Hexahydrophthalimid.

Als Reste aliphatischer Carbonsäuren kommen sowohl solche gesättigter als auch solche ungesättigter Carbonsäuren in Betracht, beispielsweise die Reste der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Pentancarbonsäure, Heptancarbonsäure, Nonancarbonsäure, Undecancarbonsäure, Tridecancarbonsäure, Pentadecancarbonsäure oder Heptadecancarbonsäure, die Reste der Halogenfettsäuren, wie z.B. der Chlor- oder Bromessigsäure, der α - oder β -Chlor oder der α - oder β -Brompropionsäure, die Reste der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Allyloxyessigsäure.

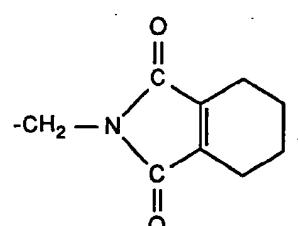
Ist $-COR_2$ der Rest einer cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Carbonsäure, so handelt es sich beispielsweise um die Reste der Cyclohexylcarbonsäure, Phenylessigsäure, Phenoxyessigsäure, Hydrozimtsäure, Zimtsäure, α -Phenylacrylsäure, Benzoësäure, Methylbenzoësäuren oder Chlorbenzoësäuren.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1) worin von X_1 und X_2 ein X die Gruppe der Formel

35

40

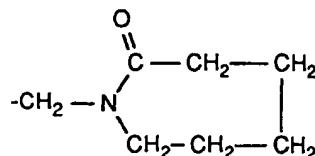
(2)



45

50

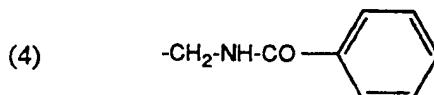
(3)



oder

55

EP 0 474 595 A1



5

und das andere X Wasserstoff oder C₁ - C₄-Alkyl bedeutet und der Ring A unsubstituiert oder durch Chlor substituiert ist.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1) worin X₁ die Gruppe der Formel (2), (3) oder (4) und X₂ Methyl bedeuten.

10 X₁ und X₂ als C₁ - C₄-Alkyl- und C₁-C₄-Alkoxyreste sind z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl bzw. Methoxy Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, sek.-Butoxy oder tert.-Butoxy.

X₁ und X₂ als Halogen sind Chlor oder Brom.

15 X₁ und X₂ als C₆-C₁₀-Aryl und C₇ - C₁₀-Aralkyl sind z.B. Napthyl oder vorzugsweise Phenyl, bzw. Benzyl, Phenethyl, α -Methylphenethyl oder α , α -Dimethylbenzyl.

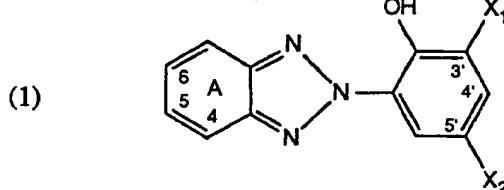
19 Als C₅-C₈-Cycloalkyl stellen X₁ und X₂ Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl dar.

Der Benzolring A kann in den Stellungen 4, 5 oder 6 z.B. durch Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Methoxy, Ethoxy oder Butoxy, Chlor oder Brom, Carboxy, Carbomethoxy, Carboethoxy, Carbopropoxy oder Carbobutoxy, gegebenenfalls am Stickstoff aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch oder aromatisch substituierte Carbonsäure- oder Sulfonsäureamide, wie Carbonsäure- oder Sulfonsäureamid, -methylamid, -ethylamid, -butylamid, -cyclohexylamid, -benzylamid, -dimethylamid, -diethylamid, -N-methyl-N-cyclohexylamid, - γ -methoxypropylamid, -piperidid oder -morpholid, Methylsulfonyl- oder Ethylsulfonyl substituiert sein. Der Benzolring B kann in den Stellungen 3', 4' und 5' noch durch Methyl, Ethyl, t-Butyl, Benzyl, Cyclohexyl, oder Phenyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isoproxy oder n-Butoxy oder Chlor oder Brom substituiert sein.

25 Die Verbindungen der Formel (1) sind zum Teil bekannt oder stellen neue Verbindungen dar. Die neuen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Umsetzung einer entsprechenden in 3'- oder 5'-Stellung substituierbaren 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazolverbindung mit der N-Methylol-verbindung eines Carbonsäureamids oder Urethans (cf.U.S. 4 077 971).

Geeignete Verbindungen der Formel (1)

30



35

sind z.B. die in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen

40

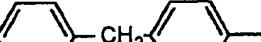
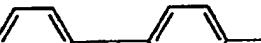
45

50

55

EP 0 474 595 A1

Tabelle 1:

5	Nr	A () Stellung	X ₁	X ₂	λ _{max} nm	Fp °C
10	1	-	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -CO-NH-CH ₂ - CH ₃ CH ₃ -C-CO-NH-CH ₂ - CH ₃ CH ₃	CH ₃		217
15	2	-	CH ₃ -C-CO-NH-CH ₂ - CH ₃ CH ₃	CH ₃		167
20	3	-	C ₁₇ H ₃₅ -CO-NH-CH ₂ - C ₆ H ₅ -CO-NH-CH ₂ -	C ₅ H ₁₁	340	
25	4	-	C ₁₇ H ₃₅ -CO-NH-CH ₂ -	CH ₃ O	356	
30	5	-	C ₆ H ₅ -CO-NH-CH ₂ -	CH ₃		235
35	6	-	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH-CO-NH-CH ₂ - C ₆ H ₅			172-185
40	7	-	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH-CO-NH-CH ₂ - CH ₃			193
45	8	-	C ₆ H ₅ -CO-NH-CH ₂ -	CH ₃		182
50	9	(C ₂ H ₅) ₂ N-SO ₂ -(5)	CICH ₂ CO-NH-CH ₂ -	CH ₃		146
	10	-	CICH ₂ CO-NH-CH ₂ -			185
	11	-	CICH ₂ CO-NH-CH ₂ -			206-207
	12	-	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH-CO-NH-CH ₂ - C ₆ H ₅			192
	13	-	C ₆ H ₅ -CO-NH-CH ₂ -	CH ₃		218
	14	-		CH ₃		227
	15	Cl(5)	CH ₂ =CH-CO-NH-CH ₂ -	CH ₃		226-228

EP 0 474 595 A1

Nr	A (-) Stellung	X ₁	X ₂	λ _{max} nm	Fp °C
16	-	CH ₂ =CH-CO-NH-CH ₂ -	CH ₃		203
17	-	CH ₂ =CH-CO-NH-CH ₂ -	Cl		225
18	-	C ₄ H ₉ O-CH ₂ -CO-NH-CH ₂ -	CH ₃		132
19	-	O N - CH ₂ -CO-NH-CH ₂ -	CH ₃		146
20	-	Phenyl-CH=CH-CO-NH-CH ₂ -	CH ₃	341	
21	-	Phenyl-CO-N-CH ₂ - Phenyl-CH ₂	CH ₃		137
22	-	CH ₃ -CO-N-CH ₂ - Phenyl-CH ₂	CH ₃		133
23	-	C ₉ H ₁₉ CO-N-CH ₂ - Phenyl-CH ₂	CH ₃	343	
24	-	CH ₃ -CH-CO-NH-CH ₂ - COOC ₄ H ₉	CH ₃	342	
25	-	CH ₂ =C-CO-NH-CH ₂ - CH ₃	CH ₃		176
26	-	CH=CH-CO-NH-CH ₂ - COOH	CH ₃		176
27	CH ₃ SO ₂ - ⁽⁵⁾	H ₂ C - CH ₂ - CH ₂ H ₂ C - CH ₂ - C - N-CH ₂ - O	CH ₃	360	

EP 0 474 595 A1

Nr	A - (-) Stellung	X ₁	X ₂	λ _{max} nm	Fp °C
28	-COOH(5)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}_2^- \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}_2^- \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \end{array} $	CH ₃		>270
29	C ₄ H ₉ O- (5)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}_2^- \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}_2^- \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \end{array} $	CH ₃	349	
30	-	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2^- \\ \\ \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}_2^- \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \end{array} $	CH ₃		231
31	-	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}_2^- \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \end{array} $	CH ₃		150
32	CH ₃ O (5) CH ₃ (6)	H	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}_2^- \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \end{array} $	345	
33	CH ₃ O (5) CH ₃ (6)	H	$ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2^- \text{ (5')} $		148
34	CH ₃ O (5) CH ₃ (6)	H	$ \text{ClCH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2^- \text{ (5')} $	344	
35	-	$ \text{CH}_3\text{CON}-\text{CH}_2^- \text{ (5')} $	CH ₃		134
36	-	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CO} \\ \\ \text{N}-\text{CH}_2^- \text{ (5')} \end{array} $	CH ₃	342	

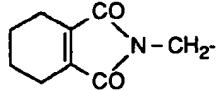
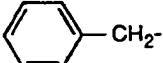
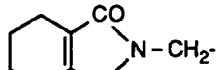
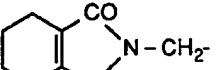
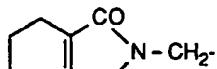
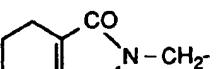
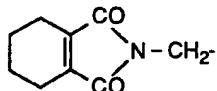
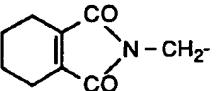
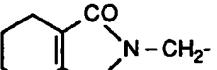
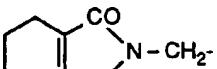
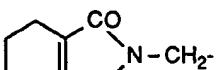
EP 0 474 595 A1

Nr	A () Stellung	X ₁	X ₂	λ _{max} nm	Fp °C	
5						
37	-	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CO-N-CH ₂ - C ₄ H ₉	CH ₃	343		
10	38	-	CH ₃ -CO-N-CH ₂ - C ₈ H ₁₇	CH ₃	344	
15	39	-	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CO-N-CH ₂ - C ₆ H ₅ -CH ₂	CH ₃	343	
20	40	-	C ₄ H ₉ -S-CO-C ₂ H ₄ -O-CO-N-CH ₂ - C ₆ H ₅ -CH ₂	CH ₃	342	
25	41	-	C ₆ H ₅ -CH ₂ -O-OC-N-CH ₂ - C ₆ H ₅ -CH ₂	CH ₃	343	
30	42	-	C ₆ H ₅ -O-OC-N-CH ₂ - C ₆ H ₅ -CH ₂	CH ₃	344	
35	43	-	CH ₃ OOC-N-CH ₂ - C ₆ H ₅ -CH ₂	CH ₃	138	
40	44	CH ₃ (4) CH ₃ (6)	C ₈ H ₁₇ OOC-HN-CH ₂	H- C ₆ H ₅ -CH ₂ -C ₆ H ₅	343	
45	45	-	C ₆ H ₅ -CH ₂ -C(=O)-N-CH ₂ - C(=O)-C ₆ H ₅	CH ₃	170,2	
45	46	Cl (5)	C ₆ H ₅ -CH ₂ -C(=O)-N-CH ₂ - C(=O)-C ₆ H ₅	CH ₃	179	
50						

EP 0 474 595 A1

Nr	A (-) Stellung	X ₁	X ₂	λ _{max} nm	Fp °C
47	-		tert-C ₄ H ₉		172
48	Cl (5)		tert-C ₄ H ₉		181
49	-		n-C ₈ H ₁₇		178
50	Cl (5)		n-C ₈ H ₁₇		183
51	-		n-C ₉ H ₁₉		180
52	Cl (5)		n-C ₉ H ₁₉		184
53	Cl (5)	CH ₃			195
54	-				110
55	-				186
56	-				148

EP 0 474 595 A1

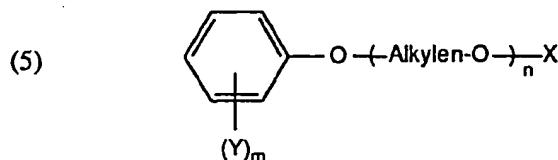
Nr	A (-) Stellung	X_1	X_2	λ_{\max} nm	Fp °C
57	Cl (5)				141
58	Cl (5)				185
59	-				175
60	Cl (5)				
			und in 4'-Stellung CH_3	180	
61	-	H			184
62	Cl (5)	$\text{i-C}_3\text{H}_7$			190
63	Cl (5)	H			130
			und in 4'-Stellung CH_3		

40

Als Komponente (b) kommen Verbindungen in Betracht, die aus der Gruppe der
(ba) sauren Ester oder deren Salze von Alkylenoxidaddukten der Formel

45

50



55

worin X den Säurerest einer anorganischen, Sauerstoff enthaltenden Säure, wie z.B. Schwefelsäure oder
vorzugsweise Phosphorsäure, oder auch den Rest einer organischen Säure und
Y $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten,
"Alkylen" für den Ethylenrest oder Propylenrest steht, und

EP 0 474 595 A1

m 1 bis 4 und n 4 bis 50 sind, wobei w nn m 2 bis 4 ist, Y verschiedene Bedeutungen annehmen kann,

(bb) Polystyrolsulfonate,

(bc) Fettsäuretauride,

(bd) alkylierten Diphenyloxid-mono- oder di-sulfonate,

(be) Sulfonate von Polycarbonsäureestern,

(bf) mit einer organischen Dicarbonsäure, oder einer anorganischen mehrbasischen Säure in einen sauren Ester übergeführten Anlagerungsprodukte von 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 30 Mol, Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettamine, Fettamide, Fettsäuren oder Fettalkohole je mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder an drei- bis sechswertige Alkanole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,

(bg) Ligninsulfonate und

(bh) Formaldehyd-Kondensationsprodukte ausgewählt sind.

Der Säurerest X in Formel (5) leitet sich beispielsweise von niedermolekularen Dicarbonsäuren ab, wie z.B. von Maleinsäure, Bernsteinsäure oder Sulfobernsteinsäure, und ist über eine Esterbrücke mit dem Alkyleneoxydteil des Moleküls verbunden. Insbesondere leitet sich X jedoch von anorganischen mehrbasischen Säuren, wie Schwefelsäure oder insbesondere Orthophosphorsäure ab.

Der Säurerest X kann als freie Säure oder in Salzform, d.h. z.B. als Alkalimetall-, Erdalkali-, Ammonium-, Amin- oder Fettaminsalz, vorliegen. Beispiele für solche Salze sind Lithium-, Natrium-, Kalium-, Barium-, Magnesium-, Ammonium-, Trimethylamin-, Diethylamin-, Ethanolamin-, Diethanolamin- oder Triethanolaminsalze. Bevorzugt sind Alkalimetallsalze oder vor allem Triethanolaminsalze. Die Mono- bzw. Diethanolaminsalze sowie Amine und Fettamine können noch weiter mit 1 bis 25 Oxalkylen-Einheiten verestert sein.

Stellt der Substituent Y in Formel (5) eine Alkylgruppe dar, so kann sie geradkettig oder verzweigt sein. Beispiele solcher Alkylreste sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek. Butyl, tert. Butyl, Amyl, Isoamyl, tert. Amyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Isooctyl, n-Nonyl, Isononyl oder n-Dodecyl.

Y in der Bedeutung von Aralkyl weist vorteilhafterweise insgesamt 7 bis 9 Kohlenstoffatome auf und steht in der Regel für Benzyl, α -Methylbenzyl, α, α -Dimethylbenzyl, β -Phenethyl, α -Tolylethyl oder Phenisopropyl.

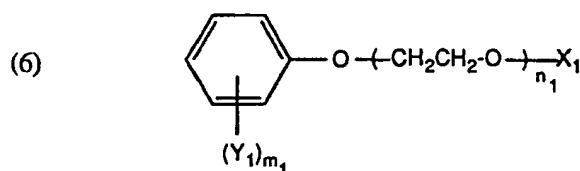
Der Substituent Y in Formel (5) ist vorteilhafterweise C_4 - C_{12} -Alkyl, Benzyl, vorzugsweise C_4 - C_{10} -Alkyl oder besonders α -Methylbenzyl.

Der Substituent Y kann auch verschiedene der angegebenen Bedeutungen annehmen.

n ist bevorzugt 6 bis 30, während m vorzugsweise 1 bis 3 ist.

(Alkylen-O \rightarrow _n) Ketten sind bevorzugt vom Ethylenglykol-, Propylenethylenglykol oder Ethylenpropylenglykol-Typus; besonders bevorzugt ist erstere.

Bevorzugte saure Ester als Komponente (ba) entsprechen der Formel



worin Y₁ C_4 - C_{12} -Alkyl, Phenyl, Tolyl, Toly-C₁-C₃-alkyl oder Phenyl-C₁-C₃-alkyl, wie z.B. α -Methyl- oder α, α -Dimethylbenzyl bedeutet, X₁ ein Säurerest ist, der sich von Schwefelsäure oder vorzugsweise Orthophosphorsäure ableitet, und

45 m₁ 1 bis 3 und n₁ 4 bis 40 sind, wobei wenn m₁ 2 oder 3 ist, Y₁ verschiedene Bedeutungen annehmen kann.

Diese sauren Ester liegen vorzugsweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Diethylamin-, Triethylamin-, Diethanolamin- oder Triethanolaminsalze vor.

Die als Komponente (ba) in Frage kommenden sauren Ester der Formel (5) oder (6) werden hergestellt, indem man Alkylenoxid (Ethylenoxid oder Propylenoxid) an eine definitionsgemäß substituierte Phenolverbindung anlagernd und das Anlagerungsprodukt mit einer mehrbasischen Sauerstoffsäure oder einem funktionellen Derivat dieser Säure, wie z.B. Säureanhydride, Säurehalogenide, Säureester oder Säureamide in die sauren Ester und gegebenenfalls den erhaltenen sauren Ester in die obengenannten Salze überführt. Als Beispiele dieser funktionellen Derivate seien Phosphorpentoxid, Phosphoroxytrichlorid, Chlorsulfonsäure oder Sulfaminsäure genannt. Sowohl die Alkylenoxidanlagerung als auch die Veresterung können nach bekannten Methoden durchgeführt werden.

Gut geeignete Komponenten (ba) sind saure Ester oder deren Salze eines Polyadduktes von 4 bis 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Phenols, das mindestens eine C_4 - C_{12} -Alkylgruppe, ein Phenylgruppe, eine Tolyl-

EP 0 474 595 A1

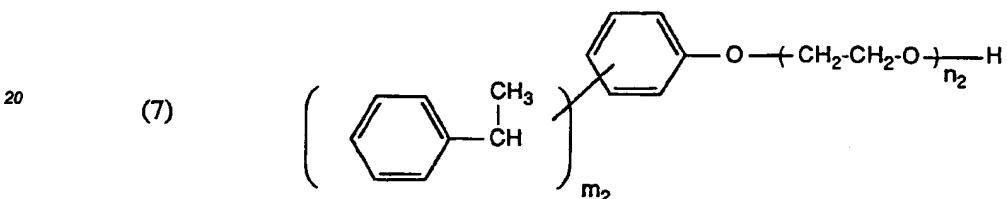
gruppe, eine α -Tolylethylgruppe, eine Benzylgruppe, eine α -Methylbenzylgruppe oder eine α , α -Dimethylbenzylgruppe aufwächst, wie z.B. Butylphenol, Tributylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Dinonylphenol, Orahtophenol, Benzylphenol, Dibenzylphenol, α -Tolylethylphenol, Dibenzyl-(nonyl)-phenol, α -Methylbenzylphenol, Bis-(α -Methylbenzyl)-phenol oder Tris-(α -methylbenzyl)-phenol, wobei diese sauren

5 Ester einzeln oder in Mischung verwendet werden können.

Von besonderem Interesse sind saure Phosphorsäureester der Addukte von 6 bis 30 Mol Ethylenoxid an 1 Mol 4-Nonylphenol, 1 Mol Dinonylphenol oder besonders an 1 Mol von Verbindungen, die durch Anlagerung von 1 bis 3 Mol von Styrolen an 1 Mol Phenole hergestellt werden, wobei die Phosphorsäureester zweckmässigerweise als Gemische der entsprechenden Salze eines Mono- oder Diesters vorhanden sind.

10 Die Herstellung der Styrolanlagerungsprodukte erfolgt in bekannter Weise vorzugsweise in Gegenwart von Katalysatoren, wie Schwefelsäure, p -Toluolsulfonsäure oder vor allem Zinkchlorid. Als Styrolen kommen zweckmässigerweise Styrol, α -Methylstyrol oder Vinyltoluol (4-Methylstyrol) in Betracht. Beispiele für die Phenole sind Phenol, Kresole oder Xylenole.

15 Ganz besonders bevorzugt als Komponente (ba) sind saure Phosphorsäureester (Mono- und Diester) oder deren Salze von Oxalkylierungsprodukten der Formel



25 worin m_2 1 bis 3 und n_2 8 bis 30, vorzugsweise 12 bis 20 bedeuten.

Als Beispiele für Oxalkylierungsprodukte der Formeln (6) und (7) seien im einzelnen genannt:

– Oxalkylierungsprodukt mit 18 Ethylenoxideinheiten des Anlagerungsproduktes von 2 Mol Styrol an 1 Mol Phenol

30 – Oxalkylierungsprodukt mit 18 Ethylenoxideinheiten des Anlagerungsproduktes von 3 Mol Styrol an 1 Mol Phenol

– Oxalkylierungsprodukt mit 27 Ethylenoxideinheiten des Anlagerungsproduktes von 2 Mol 4-Methylstyrol an 1 Mol Phenol

– Oxalkylierungsprodukt mit 17 Ethylenoxideinheiten des Anlagerungsproduktes von 3 Mol 4-Methylstyrol an 1 Mol Phenol

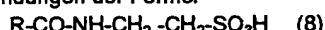
35 – Oxalkylierungsprodukt mit 18 Ethylenoxideinheiten des Gemisches aus einem Anlagerungsprodukt von 2 Mol Styrol an 1 Mol Phenol und einem Anlagerungsprodukt von 3 Mol Styrol an 1 Mol Phenol

– Oxalkylierungsprodukt mit 13 Ethylenoxideinheiten des Gemisches aus einem Anlagerungsprodukt von 2 Mol Styrol an 1 Mol Phenol und einem Anlagerungsprodukt von 3 Mol Styrol an 1 Mol Phenol

40 – Oxalkylierungsprodukt mit 18 Ethylenoxideinheiten des Anlagerungsprodukts von 1 Mol Styrol und 1 Mol Isononen an 1 Mol Phenol.

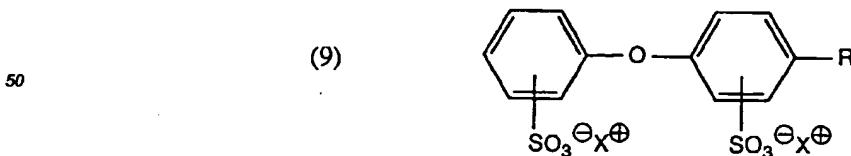
Als Beispiele für die unter (bc) bis (bh) erwähnten anionischen Verbindungen seien genannt:

– als Komponente (bc) z.B. Verbindungen der Formel



45 worin R C_{11} - C_{17} -Alkyl ist (vgl. z.B. US-A-4 219 480);

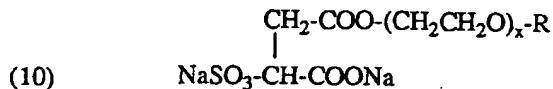
– als Komponente (bd) z.B. Verbindungen der Formel (9)



55 worin R C_{10} - C_{18} -Alkyl und X Wasserstoff oder Alkalimetall bedeuten;

– als Komponente (be) z.B. Dihexylsulfosuccinate, Di-2-ethylhexylsulfosuccinate, Dioctylsulfosuccinate, Sulfosuccinamide oder Verbindungen der Formel

EP 0 474 595 A1



5 worin R C₈ -C₁₈-Alkyl oder Alkylphenol mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkynteil und x 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 4 bedeuten.

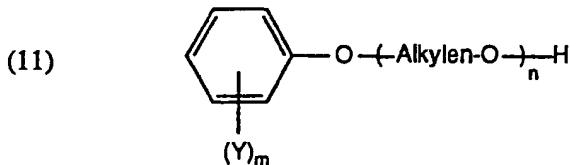
10 – als Komponente (bf) mit z.B. Maleinsäure, Malonsäure, Sulfobernsteinsäure und vorzugsweise Orthophosphorsäure oder insbesondere Schwefelsäure in einen sauren Ester überführten Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid an Fettamine, Fettamide, Fettsäuren oder Fettalkohole oder 3-6-wertige Alkanole;

15 – als Komponente (bh) z.B. Kondensationsprodukte von Ligninsulfonaten und/oder Phenol und Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit aromatischen Sulfonsäuren, wie Kondensationsprodukte von Ditolyethersulfonaten und Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfosäure und/oder Naphthol- oder Naphthylaminsulfosäuren mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Phenolsulfosäuren und/oder sulfonierte Dihydroxydiphenylsulfon und Phenolen bzw. Kresolen mit Formaldehyd und/oder Harnstoff sowie Kondensationsprodukte von Diphenyloxid-disulfosäure-Derivaten mit Formaldehyd in Betracht.

20 Als Komponente (bh) sind besonders bevorzugt
– Kondensationsprodukte von Ditolyethersulfonaten und Formaldehyd wie sie z.B. in US-A-4386037 beschrieben sind,
– Kondensationsprodukte von Phenol und Formaldehyd mit Ligninsulfonaten, wie sie z.B. in US-A-3931072 beschrieben sind,
– Kondensationsprodukte von Naphthol-(2)-sulfosäure-6, Kresol, Natriumbisulfit und Formaldehyd [vgl. FIAT-Report 1013 (1946)], und
– Kondensationsprodukte aus Diphenylderivaten und Formaldehyd wie sie z.B. in US-A-4202838 beschrieben sind.

25 Der Säurerest der anionischen Verbindungen liegt in der Regel in Salzform, d.h. als Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalz vor. Beispiele für solche Salze sind Lithium-, Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Trimethylamin-, Aethanolamin-, Diethanolamin- oder Triethanolaminsalze.

30 Als Komponente (c) sind die Verbindungen zu nennen, welche aus der Gruppe der
(ca) Alkylenoxidaddukte der Formel



35 worin Y C₁ -C₁₂-Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,

40 "Alkylen" für den Ethylenrest oder Propylenrest steht und

45 m 1 bis 4 und n 4 bis 50 sind, wobei wenn m 2 bis 4 ist, Y verschiedene Bedeutungen annehmen kann,

50 (cb) Alkylenoxiaddukte an

55 (cba) gesättigte oder ungesättigte 1-6-wertige aliphatische Alkohole,

55 (cbb) Fettsäuren,

55 (cbc) Fettamine,

55 (cbd) Fettamide,

55 (cbe) Diamine,

55 (cbf) Sorbitanester,

55 (cc) Alkylenoxid-Kondensationsprodukte (Blockpolymerivate)

55 (cd) Polymerisate von Vinylpyrrolidon, Vinylacetat oder Vinylalkohol und

55 (ce) Co- oder Ter-polymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylacetat und/oder Vinylalkohol, ausgewählt sind.

55 Bevorzugte erfundungsgemäße Dispersionen enthalten die Komponenten (b) und (c) in einem Verhältnis

55 (b):(c) von 20:1 bis 1:20, vorzugsweise 5:1 bis 1:5.

55 Gut geeignete Komponenten (ca) sind Polyaddukte von 4 bis 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Phenols, das mindestens eine C₄-C₁₂-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe, eine Tolygruppe, eine α -Tolylethylgruppe, eine

EP 0 474 595 A1

Benzylgruppe, eine α -Methylbenzylgruppe oder eine α,α -Dimethylbenzylgruppe aufweist, wie z.B. Butylphenol, Tributylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Dinonylphenol, α -Phenylphenol, Benzylphenol, Dibenzylphenol, α -Tolylethylphenol, Dibenzyl-(nonyl)-phenol, α -Methylbenzylphenol, Bis-(α -Methylbenzyl)-phenol oder Tris-(α -methylbenzyl)-phenol, wobei diese Addukte einzeln oder in Mischung verwendet werden können.

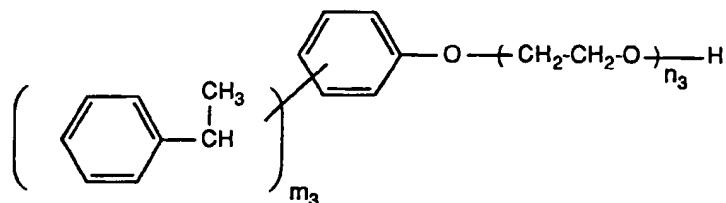
5 Von besonderem Interesse als Komponente (ca) sind Addukte von 6 bis 30 Mol Ethylenoxid an 1 Mol 4-Nonylphenol, an 1 Mol Dinonylphenol oder besonders an 1 Mol von Verbindungen, die durch Anlagerung von 1 bis 3 Mol von Styrolen an 1 Mol Phenole hergestellt werden.

10 Die Herstellung der Styrolanlagerungsprodukte erfolgt in bekannter Weise vorzugsweise in Gegenwart von Katalysatoren, wie Schwefelsäure, *p*-Toluolsulfinsäure oder vor allem Zinkchlorid. Als Styrole kommen zweckmässigerweise Styrol, α -Methylstyrol oder Vinyltoluol (4-Methylstyrol) in Betracht. Beispiele für die Phenole sind Phenol, Kresole oder Xylenole.

15 Ganz besonders bevorzugt sind Ethylenoxidaddukte der Formel

15

(12)



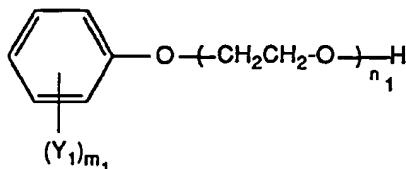
20

worin m_3 1 bis 3 und n_3 8 bis 30 bedeuten.

25 Beispiele für solche Addukte sind weiter oben angegeben. Ebenfalls bevorzugt sind Ethylenoxidaddukte der Formel

30

(13)



35

worin Y_1 C_4 - C_{12} -Alkyl, Phenyl, Toly1, Toly1- C_1 - C_3 -alkyl oder Phenyl- C_1 -3C-alkyl wie z.B. α -Methyl- oder α,α -Dimethylbenzyl bedeutet, und m_1 1 bis 3 und n_1 4 bis 40 sind, wobei wenn m_1 2 oder 3 ist, Y_1 verschiedene Bedeutungen annehmen kann.

40

Die nichtionogene Komponente (cb) ist vorteilhafterweise

– ein Alkylenoxidanlagerungsprodukt von 1 bis 100 Mol Alkylenoxid, z.B. Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an 1 Mol eines aliphatischen Monoalkohols mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, eines 3- bis 6-wertigen aliphatischen Alkohols oder eines gegebenenfalls durch Alkyl, Phenyl, α -Tolylethyl, Benzyl, α -Methylbenzyl oder α,α -Dimethylbenzyl substituierten Phenols (cba);

45 – ein Alkylenoxidanlagerungsprodukt von 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 80 Mol Ethylenoxid, wobei einzelne Ethylenoxideinheiten durch substituierte Epoxide, wie Styroloxid und/oder Propylenoxid, ersetzt sein können, an höhere unbesättigte oder gesättigte Monoalkohole (cba), Fettsäuren (ccb), Fettamine (cbc) oder Fettamide (cbd) mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen;

50 – ein Alkylenoxidanlagerungsprodukt, vorzugsweise ein Ethylenoxid-Propylenoxid-Addukt an Ethyleniamin (cbe);

– ein ethoxyliertes Sorbitanester mit langkettigen Estergruppen, wie z.B. Polyoxiethylen-Sorbitanmonolaurat mit 4 bis 20 Ethylenoxideinheiten oder Polyoxiethylen-Sorbitantrioleat mit 4 bis 20 Ethylenoxideinheiten (cbf).

55 Bevorzugte Komponenten (cc) sind Ethylenoxidaddukte an Polypropylenoxid (sogenannte EO-PO-Blockpolymere) und Propylenoxidaddukte an Polyethylenoxid (sogenannte umgekehrte EO-PO-Blockpolymere).

Besonders bevorzugt sind Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere mit Molekulargewichten der Polypropylenoxidbasis von 1700 bis 4000 und einem Ethylenoxidegehalt im Gesamt molekül von 30-80 %, insbesondere 60-80 %.

Ausser den Komponenten (a) (b) und (c) kann die erfindungsgemäss Dispersion zweckmässig zusätzlich als Komponente (d) ein Stabilisierungs- oder Verdickungsmittel enthalten.

Als Komponente (d) eignen sich insbesondere Carboxylgruppen enthaltende Polymerisate. Diese werden

EP 0 474 595 A1

in Form von 0,5 bis 10 %ig n, vorzugsweise 0,5 bis 5 %ig n wässrig n Lösungen oder Dispersion n, bezog n auf die Lösung oder Dispersion ingesetzt.

Diese Polymerisate stell n vorteilhaft rweise polymerisiert ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren von 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Polyacrylsäure oder Polymerisate von Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Teraconsäure, Maleinsäure bzw. deren Anhydrid, Fumarsäure, Citraconsäure oder Mesaconsäure, Copolymerisate aus Olefinen, z.B. Ethylen oder Propylen, Diketene, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern oder Acrylamiden und den vorgenannten Monomeren einschliesslich der Acrylsäure oder Copolymerisate der Acrylsäure mit Methacrylsäure, Methacrylnitril oder Vinylmonomeren, wie z.B. Vinylphosphonsäure, Copolymerisate aus Maleinsäure und Styrol, Maleinsäure und einem Vinylether oder Maleinsäure und einem Vinylester z.B. Vinylacetat oder Copolymeren von Vinylpyrrolidon mit Vinylacetat oder Vinylpropionsäure dar.

Die Verdickungsmittel bildenden carboxylgruppenhaltigen Polymerisate können ein Molekulargewicht von 0,5 bis 6 Millionen haben.

Als besonders brauchbare Komponenten (d) haben sich Lösungen von Polyacrylsäure oder auch Copolymerisate aus Acrylsäure und Acrylamid gezeigt, wobei das entsprechende Molekulargewicht von 0,5 bis 6 Millionen schwanken kann. Die Copolymerisate weisen vorteilhafterweise ein Molverhältnis Acrylsäure:Acrylamid von 1:0,8 bis 1:1,2 auf. Als Komponente (d) kann ebenfalls ein teilweise hydrolysiertes Polymaleinsäureanhydrid verwendet werden. Dieses liegt in der Regel teilweise in Form eines wasserlöslichen Salzes vor und besitzt ein Molekulargewicht, das vorzugsweise zwischen 300 und 5000 liegt.

Weitere als Komponente (d) brauchbare Verdickungsmittel sind Polysaccharide, wie z.B. Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methyl- oder Ethylhydroxyethylcellulose, Johannissbrotkernmehlether oder Stärkeether sowie Alginat, Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylalkohole oder auch feinverteilte Kiesel säure vorzugsweise mit spezifischer Oberfläche von 50 bis 380 m²/g und Schichtsilikate, wie z.B. Bentonite, Bentone, Smektit, Montmorillonite. Gut geeignet sind auch anionische Heteropolysaccharide, die aus den Monosacchariden Glukose und Mannose und Glucuronsäure gebildet sind.

Die Mengen dieser Zusatzbestandteile (d) liegen im allgemeinen von 0,05 bis 8 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 4 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte wässrige Dispersion vor.

Neben den Komponenten (a), (b) und (c) oder (a), (b), (c) und (d) kann die erfindungsgemäss wässrige Dispersion noch zusätzlich Antischaummittel, Konservierungsmittel oder Gefrierschutzmittel enthalten.

Die anionischen und nichtionischen Verbindungen können allein oder untereinander kombiniert zur Anwendung kommen.

Als Antischaummittel können die erfindungsgemässen Dispersionen Silikonöle sowie auch Entschäumer auf der Basis von Tributylphosphat, 2-Ethylhexanol oder Teramethyl-5-decin-dienol (=Surfynol) enthalten.

Bevorzugte Antischaummittel sind Alkyldiamide. Diese entsprechen zweckmässigerweise der Formel



in der V₁ und V₂, unabhängig voneinander, je einen aliphatischen Rest mit 9 bis 23 Kohlenstoffatomen und Q einen Alkenrest mit 1 bis 8, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Kohlenstoffatomen bedeuten.

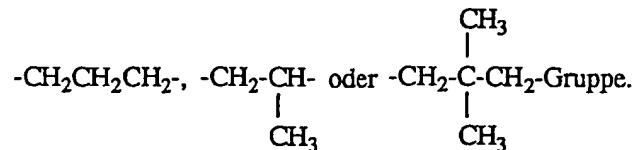
Das Alkyldiamid kann als Einzelverbindung oder in Form eines Gemisches vorhanden sein.

Die aliphatischen Reste V₁ und V₂ können geradkettig oder verzweigt sein. Sie stellen zusammen mit der CO-Gruppe vorteilhafterweise den Säurerest einer ungesättigten oder vorzugsweise gesättigten aliphatischen Carbonsäure mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen dar. Als aliphatische Carbonsäuren seien beispielsweise Caprin-, Laurin-, Kokosfett-, Myristin-, Palmkernfettsäure, Palmitin-, Talgfett-, Oel-, Ricinolein-, Linol-, Linolen-, Stearin-, Arachin-, Arachidon-, Behen-, Eruca- oder Lignocerinsäure genannt. Behensäure und besonders Stearinsäure sind bevorzugt.

Es können auch Gemische dieser Säuren verwendet werden, wie sie bei der Spaltung von natürlichen Oelen oder Fetten gewonnen werden. Kokosfettsäure, Palmkernfettsäure, Palmitin-/Stearinsäuregemische, Talgfettsäure und Arachin-/Behensäuregemische sind besonders bevorzugte Gemische.

Vorzugsweise bedeuten V₁ und V₂ jeweils einen Alkylrest mit 9 bis 23 Kohlenstoffatomen und insbesondere mit 15 bis 21 Kohlenstoffatomen.

Q stellt insbesondere eine Alkylengruppe dar, die 2 bis 5 Kohlenstoffatome enthält und geradkettig oder verzweigt sein kann. Es handelt sich beispielsweise um die -CH₂CH₂-,



EP 0 474 595 A1

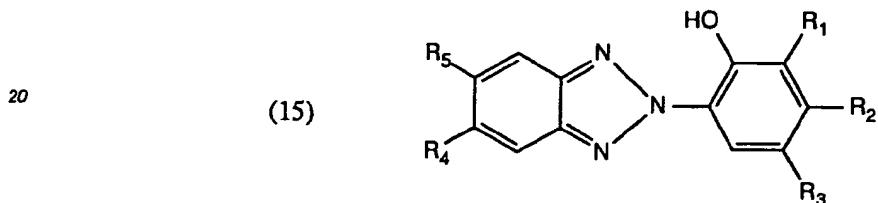
Typische Vertreter für Alkyldiamide als Antischaummittel sind Methylen-bis-stearinsäureamid, Ethylen-bis-stearinsäureamid oder Ethyl n-bis-behenäureamid.

Das Alkyldiamid ist vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 3 Gewichtsprozent in der Dispersion vorhanden.

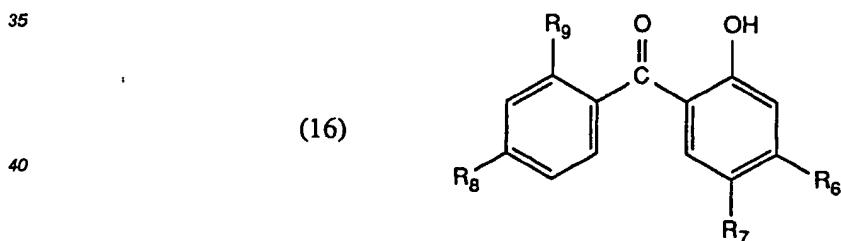
5 Als Konservierungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Dispersionen enthalten sein können, können die verschiedenen handelsüblichen Produkte, wie wässrige Lösungen von Formaldehyd, 6-Acetoxy-2,4-dimethyldioxan, 1,2-Benzothiazolin-3-on und besonders 2-Chloracetamid in Betracht kommen.

10 Als Gefrierschutzmittel, die den erfindungsgemäßen Dispersionen zur Erhaltung der Fliessfähigkeit bei tiefen Temperaturen und zur Verhinderung des Ausfrierens von Wasser zugesetzt werden können, seien Glykole oder Polyole, wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol bzw. Glyzerin sowie Polyethylenglykole, wie z.B. Di-, Tri- oder Tetraethylenglykol genannt. Ein bevorzugtes Antifrostmittel ist Propylenglykol.

15 Die Komponente (a) kann auch als Mischung der Benzotriazolverbindungen der Formel (1) mit anderen UV-Absorbern aus den Klassen der schwerlöslichen Benzotriazole und Benzophenone eingesetzt werden. Solche UV-Absorber sind z.B. in den US-A-3,004,896; 3,074,910; 4, 127,586 und 4,557,730 beschrieben. Als Benzotriazole kommen z.B. solche der Formel



25 worin
 R₁ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Chlor, C₅-C₈-Cycloalkyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl,
 R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor oder Hydroxy,
 R₃ C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl, (C₁-C₈-Alkyl)-phenyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₂-C₈-Alkoxy carbonyl, Chlor,
 30 Carboxyethyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl,
 R₄ Wasserstoff, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₂-C₈-Alkoxy carbonyl, und
 R₅ Wasserstoff oder Chlor
 bedeuten, und als Benzophenone solche der Formel



45 Worin
 R₆ Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₁₄-Alkoxy oder Phenoxy,
 R₇ Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl
 R₈ Wasserstoff, Hydroxy oder C₁-C₄-Alkoxy und
 R₉ Wasserstoff oder Hydroxy bedeuten,
 50 in Betracht.
 Solche Gemische als Komponente (a) enthalten die Verbindungen der Formeln (1), (15) und (16) in den Gewichtsverhältnissen (1):(15) und (1):(16) von 99:1 bis 1:99, als Komponente (a) kommen auch Mischungen der Verbindungen in den Formeln (1), (15) und (16) in Betracht.
 In den Formeln (15) und (16) bedeuten:
 55 C₁-C₄-Alkyl z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl;
 C₁-C₄-Alkoxy z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder n-Butoxy;
 C₁-C₁₄-Alkoxy z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, n-Butoxy, Octyloxy, Dodecyloxy oder Tetradecyloxy;
 C₁-C₁₂-Alkyl z.B. Ethyl, Amyl, tert.-Octyl, n-Dodecyl und vorzugsweise Methyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl;

EP 0 474 595 A1

C_2 - C_9 -Alkoxycarbonyl z.B. Ethoxycarbonyl, n-Octoxycarbonyl oder vorzugsweise Methoxycarbonyl;

C_5 - C_8 -Cycloalkyl z.B. Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

(C_1 - C_8 -Alkyl)-phenyl z.B. Methylphenyl, tert-Butylphenyl, tert-Amylphenyl oder tert-Octylphenyl und

C_7 - C_9 -Phenylalkyl z.B. Benzyl, α -Methylbenzyl oder vorzugsweise α , α -Dimethylbenzyl,

5 Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen enthalten mit Vorteil, jeweils bezogen auf die gesamte

Dispersion

5-50 Gewichtsprozent der Komponente (a),

0-18 vorzugsweise 0,5- 15 Gewichtsprozent der Komponente (b),

0-18 vorzugsweise 0,5- 15 Gewichtsprozent der Komponente (c),

10 0-5 vorzugsweise 0,1 bis 4 Gewichtsprozent der Komponente (d),

0-8 Gewichtsprozent der weiteren, von der Komponente (b) verschiedenen anionischen Komponente,

0-8 Gewichtsprozent der weiteren, von Komponente (c) verschiedenen nichtionischen Komponente,

0-7 vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent Antischaummittel,

0-1 vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gewichtsprozent Konservierungsmittel und

15 0-20 Gewichtsprozent Gefrierschutzmittel, mit der Massgabe, dass von den Komponenten (b) und (c) mindestens eine vorhanden ist.

Bevorzugte erfindungsgemäße Dispersionen enthalten

– als anionische Komponente (b) ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit einer aromatischen Sulfonsäure;

20 – als anionische Komponente (b) ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit Ditolyethersulfonat;

– als anionische Komponente (b) ein Gemisch aus den Komponenten (ba) bis (bh);

– als anionische Komponente (b) ein Gemisch aus einem Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit Ditolyethersulfonat und einem sauren Phosphorsäureester oder dessen Salz des Oxalkylierungsproduktes der Formel (7);

25 – als anionische Komponente (b) ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit einer aromatischen Sulfonsäure und als nichtionische Komponente (c) ein Alkylenoxidaddukt der Formel (11);

– als nichtionische Komponente (c) eine Mischung aus einem Alkylenoxidaddukt der Formel (11) und einem Alkylenoxid-Kondensationsprodukt (cc);

30 – als nichtionische Komponente (c) ein Alkylenoxid-Kondensationsprodukt (cc);

– als anionische Komponente (b) ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit einer aromatischen Sulfonsäure und als nichtionische Komponente (c) ein Alkylenoxid-Addukt an Sorbitansäure oder

– als anionische Komponente (b) einen sauren Phosphorsäureester oder dessen Salz des Oxalkylierungsproduktes der Formel (7) und als nichtionogene Komponente (c) ein Alkylenoxidaddukt der Formel (11).

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersion erfolgt zweckmässigerweise, indem man die Benzo-

35 triazolverbindungen der Formel (1), mit einem Dispergiemittel z.B. dem sauren Ester der Formel (5) und Wasser in einem Mischer anteigt und nach allfälliger Zugabe der erwünschten Zusatzbestandteile wie nichtionische Tenside (c), weiterer anionische und/oder nichtionischer Verbindungen einschliesslich der Antischaummittel, Konservierungsmittel und Gefrierschutzmittel 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 10 Stunden lang dispergiert. Die Dispergierung wird vorteilhafterweise durch Einwirkung von hohen Scherkräften z.B. durch Mahlen in einer Kugel-, Sand- oder Perlühle durchgeführt. Nach dem Mahlen kann eine wässrige Lösung des Stabilisierungs- oder Verdickungsmittels (Komponente (d)) und gewünschtenfalls noch Wasser zugesetzt werden, worauf bis zur gleichmässigen Verteilung geführt wird.

40 Die erfindungsgemäßen Dispersionen zeichnen sich durch gute Transport- und Lagerstabilität aus. Sie sind insbesondere sehr stabil bei höheren Temperaturen bis zu 130°C, wenn sie in Färbebädern eingesetzt werden.

45 Verwendung findet die erfindungsgemäße Dispersion je nach dem Farbstoff beim Färben von Synthesefasern, insbesondere Polyesterfasern oder auch sauer modifizierten Polyesterfasern enthaltendem Textilmaterial. Das Färbeverfahren wird jeweils in üblicher Weise durchgeführt. Die erfindungsgemäße Dispersion wird in ein wässriges Bad langsam unter Rühren eingetragen, wonach die Flotte nach dem Zusatz vom Farbstoff 50 zum Färben bereitgestellt ist.

55 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach auch ein Verfahren zum Färben von synthetischem Fasermaterial mit kationischen oder Dispersionsfarbstoffen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man dieses Material in Gegenwart der erfindungsgemäßen Hilfsmitteldispersion färbt.

Die Einsatzmengen, in denen die erfindungsgemäße Hilfsmitteldispersion den Färbebädern zugesetzt wird, bewegen sich von 0,5 bis 10 %, vorzugsweise 1 bis 5 % vom Warenge wicht.

Als Fasermaterial, insbesondere Textilmaterial, das in Gegenwart des neuen als Lichtschutzmittel verwendeten Hilfsmittelgemisches gefärbt werden kann, sind z.B. Celluloseesterfasern, wie Cellulose-2 1/2-acetatafasern und -triacetatafasern; aromatische Polyamidfasern, die sich z.B. von Poly-(metaphenylen-isophthalamid)

EP 0 474 595 A1

ableiten, sauer modifiziert Polyesterfasern und besonders lineare Polyesterfasern zu erwähnen. Dabei werden Celluloseester- und Polyesterfasern vorzugsweise mit Dispersionsfarbstoffen und sauer modifizierte Polyesterfasern und aromatische Polyamidfasern vorzugsweise mit kationischen Farbstoffen gefärbt.

Unter linearen Polyesterfasern sind dabei Synthesefasern zu verstehen, die z.B. durch Kondensation von 5 Terephthalsäure mit Ethylenglykol oder von Isophthalsäure oder Terephthalsäure mit 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan erhalten werden, sowie Mischpolymere aus Terephthal- und Isophthalsäure und Ethylenglykol. Der in der Textilindustrie bisher fast ausschließlich eingesetzte lineare Polyester besteht aus Terephthalsäure und Ethylenglykol. Sauer modifizierte Polyesterfasern sind beispielsweise Polykondensationsprodukte von Terephthalsäure oder Isophthalsäure, Ethylenglykol und 1,2-Dihydroxy-3-beziehungsweise 1,3-Dihydroxy-2-(3-natriumsulfopropoxy)-propan, 2,3-Dimethylol-1-(natriumsulfopropoxy)-butan, 2,2-Bis-(3-natriumsulfopropoxyphenyl)-propan oder 3,5-Dicarboxy-benzolsulfonsäure bzw. sulfonierter Terephthalsäure, sulfonierter 4-Methoxybenzolcarbonsäure oder sulfonierter Diphenyl-4,4'-dicarbonsäure.

Die Fasermaterialien können auch als Mischgewebe unter sich oder mit anderen Fasern, z.B. Mischungen aus Polyacrylnitril/Polyester, Polyamid/Polyester, Polyester/Baumwolle, Polyester/Viskose, Polyester/Wolle und Polyester/Polyacrylnitril/Polyamid verwendet werden.

Das zu färbende Textilmaterial kann sich in verschiedenen Verarbeitungsstadien befinden. Beispielsweise kommen in Betracht: loses Material, Stückware, wie Gewirke oder Gewebe, Garn in Wickel- oder Muff-Form. Letztere können Wickeldichten von 200 bis 600 g/dm³ insbesondere 400 bis 450 g/dm³, aufweisen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten kationischen Farbstoffe können verschiedenen 20 Farbstoffklassen angehören. Insbesondere handelt es sich um die gebräuchlichen Salze, beispielsweise Chloride, Sulfate oder Metallhalogenide, wie z.B. Zinkchloriddoppelsalze von kationischen Farbstoffen, deren kationischer Charakter z.B. von einer Carbonium-, Oxonium-, Sulfonium- oder vor allem Ammoniumgruppe herrührt. Beispiele für solche chromophore Systeme sind Azofarbstoffe, vor allem Monoazo- oder Hydrazonfarbstoffe, Diphenylmethan-, Triphenylmethan-, Methin- oder Azomethinfarbstoffe, Cumarin-, Ketonimin-, Cyanin-, Azin-, 25 Xanthen-, Oxazin- oder Thiazinfarbstoffe. Schliesslich können auch Farbsalze der Phthalocyanin- oder Anthra-chinonreihe mit externer Oniumgruppe, beispielsweise einer Alkylammonium- oder Cycloammoniumgruppe sowie Benzo- 1,2-pyranfarbsalze, die Cycloammoniumgruppen enthalten, verwendet werden.

Die zu verwendenden Dispersionsfarbstoffe, die in Wasser nur sehr wenig löslich sind und in der Farbflotte zum grössten Teil in Form einer feinen Dispersion vorliegen, können den verschiedensten Farbstoffklassen 30 angehören, beispielsweise den Acridon-, Azo-, Anthrachinon-, Cumarin-, Methin-, Perinon-, Naphthochinonimin-, Chinophthalon-, Styryl- oder Nitrofarbstoffen.

Es können auch Mischungen von kationischen oder Dispersionsfarbstoffen erfindungsgemäss eingesetzt werden.

Die Menge der zuzusetzenden Farbstoffe richtet sich nach der gewünschten Farbstärke; im allgemeinen haben sich Mengen von 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,02 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das eingesetzte Textilmaterial, bewährt.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Hilfsmittel können auch in Mischung mit bekannten Diffusionsbeschleunigern auf Basis von z.B. Di- oder Trichlorbenzol, Methyl- oder Ethylbenzol, o-Phenylphenol, Benzylphenol, Diphenylether, Chlordiphenyl, Methylidiphenyl, Cyclohexanon, Acetophenon, Alkylphenoxyethanol, 40 Mono-, Di- oder Trichlorphenoxyethanol oder -propanol, Pentachlorphenoxyethanol, Alkylphenylbenzoate, oder insbesondere auf Basis von Diphenyl, Methylidiphenylether, Dibenzylether, Methylbenzoat, Butylbenzoat oder Phenylbenzoat eingesetzt werden.

Die Diffusionsbeschleuniger werden vorzugsweise in einer Menge von 0,5 g bis 5 g/l Flotte oder 5 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf die Hilfsmitteldispersion, verwendet.

45 Die Farbbäder können je nach dem zu behandelnden Textilmaterial neben den Farbstoffen und dem erfindungsgemässen Hilfsmittelgemisch, Oligomereninhibitoren, Antischaummittel, Faltenfreimittel, Retarder und vorzugsweise Dispergiemittel enthalten.

Die Dispergiemittel dienen vor allem zur Erzielung einer guten Feinverteilung der Dispersionsfarbstoffe. Es kommen die beim Färben mit Dispersionsfarbstoffen allgemein gebräuchlichen Dispergatoren in Frage.

50 Als Dispergiemittel kommen vorzugsweise sulfatierte oder phosphatierte Anlagerungsprodukte von 15 bis 100 Mol Ethylenoxid oder vorzugsweise Propylenoxid an mehrwertige, 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende aliphatische Alkohole wie z.B. Ethylenglykol, Glycerin oder Pentaerythrit oder an mindestens zwei Aminogruppen oder eine Aminogruppe und eine Hydroxylgruppe aufweisende Amine mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen sowie Alkylsulfonate mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, Alkylbenzolsulfonate mit geradkettiger oder verzweigter Alkylkette mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, wie z.B. Nonyl- oder Dodecylbenzolsulfonat, 1,3,5,7-Tetra-methoxybenzolsulfonat oder Octadecylbenzolsulfonat, sowie Alkylnaphthalinsulfonate oder Sulfobernsteinsäureester, wie Natriumdiocylsulfosuccinat, in Betracht.

Besonders günstig haben sich als anionische Dispergiemittel Ligninsulfonate, Polyphosphate und vor-

EP 0 474 595 A1

zugweise Formaldehyd-Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren, Formaldehyd und gegebenenfalls mono- oder bifunktionellen Phthalinsäuren wie z.B. aus Kresol, β -Naphtholsulfonsäure und Formaldehyd, aus Benzolsulfonsäure, Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure, aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd oder aus Naphthalinsulfonsäure, Dihydroxydiphenylsulfon und Formaldehyd erwiesen. Bevorzugt ist das

5. Dinatriumsalz des Di- oder Tri-(6-sulfonaphthyl-2)-methans.

Es können auch Gemische von anionischen Dispergiernmitteln zum Einsatz kommen. Normalerweise liegen die anionischen Dispergiernmittel in Form ihrer Alkalimetallsalze, Ammoniumsalze oder Aminsalze vor. Diese Dispergiernmittel werden vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 8 g/l Flotte verwendet.

Die Färberäder können auch übliche Zusätze, zweckmässig Elektrolyte wie Salze, z.B. Natriumsulfat, 10. Ammoniumsulfat, Natrium- oder Ammoniumphosphate oder -polyphosphate, Metallchloride oder -niträte wie Calciumchlorid, Magnesiumchlorid bzw. Calciumnitrate, Ammoniumacetat oder Natriumacetat und/oder Säuren, z.B. Mineralsäuren, wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure, oder organische Säuren, zweckmässig niedere aliphatische Carbonsäuren, wie Ameisen-, Essig- oder Oxalsäure enthalten. Die Säuren dienen vor allem der Einstellung des pH-Wertes der erfundungsgemäss verwendeten Flotten, der in der Regel 4 bis 6,5, vorzugsweise 4,5 bis 6, beträgt.

15. Die Färbungen erfolgen mit Vorteil aus wässriger Flotte nach dem Ausziehverfahren. Das Flottenverhältnis kann dementsprechend innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden, z.B. 1:3 bis 1:100, vorzugsweise 1:7 bis 1:50. Die Temperatur, bei der gefärbt bzw. aufgehellt wird, beträgt mindestens 70°C und in der Regel ist sie nicht höher als 140°C. Vorzugsweise liegt sie im Bereich von 80 bis 135°C.

20. Lineare Polyesterfasern und Cellulosetriacetatafasern färbt man vorzugsweise nach dem sogenannten Hochtemperaturverfahren in geschlossenen und zweckmässigerweise auch druckbeständigen Apparaturen bei Temperaturen von über 100°C, bevorzugt zwischen 110 und 135°C, und gegebenenfalls unter Druck. Als geschlossene Gefäße eignen sich beispielsweise Zirkulationsapparaturen wie Kreuzspul- oder Baumfärbeapparate, Haspelkufen, Düsen- oder Trommelfärbermaschinen, Muff-Färbeapparate, Paddeln oder Jigger.

25. Cellulose-21/2-acetatafasern färbt man vorzugsweise bei Temperaturen von 80-85°C. Die Färbung der aromatischen Polyamidfasern oder sauer modifizierten Polyesterfasern wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 80 bis 130°C vorgenommen.

30. Das Färbeverfahren kann so durchgeführt werden, dass man das Färbegut entweder zuerst mit dem Hilfsmittelgemisch kurz behandelt und anschliessend färbt oder vorzugsweise gleichzeitig mit dem Hilfsmittelgemisch und dem Farbstoff behandelt.

35. Vorzugsweise lässt man das Färbegut während 5 Minuten bei 60-80°C im Bad, das den Farbstoff, das Hilfsmittelgemisch und gegebenenfalls weitere Zusätze enthält und auf einen pH-Wert von 4,5 bis 5,5 eingestellt ist, vorlaufen, steigert die Temperatur innerhalb von 15 bis 35 Minuten auf 110 bis 135°C, vorzugsweise 125-130°C und belässt die Färbeflotte 15 bis 90 Minuten, vorzugsweise 30 bis 60 Minuten, bei dieser Temperatur.

40. Die Fertigstellung der Färbungen erfolgt durch Abkühlen der Färbeflotte auf 60 bis 80°C, Spülen der Färbungen mit Wasser und gegebenenfalls durch Reinigung auf übliche Weise im alkalischen Medium unter reduktiven Bedingungen. Die Färbungen werden dann wiederum gespült und getrocknet.

45. Man erhält auf synthetischem Fasermaterial, insbesondere auf linearen Polyesterfasern, gleichmässige und farbkärtige Ausfärbungen, die sich zudem durch gute Lichtechnik und Reibechtheiten auszeichnen.

50. Während des Färbens bleibt die Färbeflotte stabil und entstehen keine Ablagerungen im Inneren der Färbeapparaturen.

In den folgenden Beispielen sind die Teile Gewichtsteile und die Prozent Gewichtsprozente.

Beispiel 1

45.

In einer Sandmühle werden

35 Teile der Verbindung Nr. 31 der Tabelle 1

14 Teile des mit Triethanolamin neutralisierten Umsetzungsproduktes von Phosphorpentoxid mit einem Oxalkylierungsproduktes mit 18 Ethylenoxideinheiten des Anlagerungsproduktes von 2,5 bis 3 Mol Styrol an 1 Mol Phenol und

51 Teile Wasser gemischt.

Hierauf wird die Mischung mit Quarzsand solange gemahlen, bis die Partikelgrösse < 5 μm ist, und anschliessend die Dispersion vom Quarzsand abgerennt.

55.

71,4 Teile der erhaltenen Dispersion werden unter Röhren mit 25 Teilen einer 1 %igen wässrigen Lösung eines Biopolymeren auf Polysaccharidbasis und 3,6 Teilen Wasser homogenisiert. Man erhält eine lagerstabile Dispersion.

EP 0 474 595 A1

Bispiel 12

In einer Sandmühle werden

17,5 Teile der Verbindung Nr. 45 der Tabelle 1

5 17,5 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazol

14 Teile des mit Triethanolamin neutralisierten Umsetzungsproduktes von Phosphorpentoxid mit einem Oxalkylierungsproduktes mit 18 Ethylenoxideinheiten des Anlagerungsproduktes von 2,5 bis 3 Mol Styrol an 1 Mol Phenol und

51 Teile Wasser gemischt.

10 Als dann wird die Mischung solange gemahlen, bis die Partikelgrösse < 5 µm ist, und anschliessend die Dispersion vom Quarzsand abgetrennt.

71,4 Teile der erhaltenen Dispersion werden unter Rühren mit 25,0 Teilen einer 1 %-igen wässrigen Lösung eines Biopolymeren auf Polysaccharidbasis und 3,6 Teilen Wasser homogenisiert. Man erhält eine lagerstabile Dispersion.

15

Beispiel 3

In einer Sandmühle werden

17,5 Teile der Verbindung Nr. 5 der Tabelle 1

20 17,5 Teile 2-Hydroxy-4-octyloxy-benzophenon

14 Teile des mit Triethanolamin neutralisierten Umsetzungsproduktes von Phosphorpentoxid mit einem Oxalkylierungsproduktes mit 18 Ethylenoxideinheiten des Anlagerungsproduktes von 2,5 bis 3 Mol Styrol an 1 Mol Phenol und

51 Teile Wasser gemischt.

25 Die Mischung wird solange gemahlen, bis die Partikelgrösse < 5 µm ist und, anschliessend die Dispersion vom Quarzsand abgetrennt.

71,4 Teile der erhaltenen Dispersion werden unter Rühren mit 25 Teilen einer 1 %-igen wässrigen Lösung eines Biopolymeren auf Polysaccharidbasis und 3,6 Teilen Wasser homogenisiert. Man erhält eine lagerstabile Dispersion.

30

Beispiel 4

In einer Sandmühle werden

35,0 Teile der Verbindung Nr. 5 der Tabelle 1

35 10,0 Teile eines salzfreien Kondensationsproduktes aus Na-Ditolylethersulfonat und Formaldehyd,

1,0 Teil eines Anlagerungsproduktes von 9 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Nonylphenol,

1,0 Teil eines Anlagerungsprodukts von Ethylenoxid an das Anlagerungsprodukt von Propylenoxid an Propylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht des Polypropylenoxidanteils von ca. 2050 und einem Anteil des Polyethylenoxids im Molekül von ca. 50 % (EO-PO-Blockpolymer) und

40 53,0 Teile Wasser gemischt.

Die Mischung wird mit Quarzsand solange gemahlen, bis die Partikelgrösse kleiner als 5 µm ist, und anschliessend die Dispersion vom Quarzsand abgetrennt.

71,4 Teile der erhaltenen Dispersion werden unter Rühren mit 25,0 Teilen einer 1 %-igen wässrigen Lösung eines Biopolymeren auf Polysaccharid-Basis und 3,6 Teilen Wasser homogenisiert.

45 Man erhält eine lagerstabile Dispersion.

Beispiel 5

100 g eines Polyesterergewirkes (Polyethylenterephthalat) werden in einem HT-Zirkulationsapparat bei 60°C in 3 Liter Wasser eingebracht, welches

50 9 g Ammoniumsulfat

18 g Dinatriumsalz von Di-(6-sulfonaphthyl-2-)methan

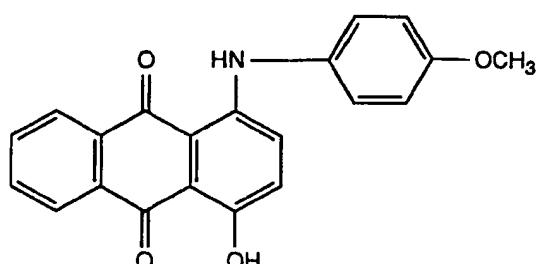
5 g eines fein dispergierten Farbstoffes der Formel

55

EP 0 474 595 A1

5

(101)



10

3 g der gemäss Beispiel 1 hergestellten Hilfsmittelformulierung enthält und mit 85 %iger Ameisensäure auf pH 5 eingestellt ist. Man erhitzt das Färbebad, bei ständig zirkulierender Flotte, innerhalb von 30 Minuten auf 130°C und färbt 1 Stunde bei dieser Temperatur. Als dann wird das Färbebad abgekühlt und das Substrat gespült und wie üblich zur Entfernung von nichtfixiertem Farbstoff reduktiv gereinigt. Anschliessend wird das Substrat neutralisiert, nochmals gespült und getrocknet. Bedingt durch die stabile mitverwendete Hilfsmittelformulierung wird während des Färbeprozesses weder ein Anstieg des Differenzdruckes festgestellt noch zeigen sich Ablagerungen im Inneren des Wickelkörpers. Man erhält somit eine gleichmässige lichte marineblaue Färbung.

20 Gleichmässige lichte marineblaue Färbungen werden auch erhalten, wenn anstelle der Hilfsmittelformulierung gemäss Beispiel 1 die gemäss den Beispielen 2 bis 4 hergestellten Hilfsmittelformulierungen eingesetzt werden.

Beispiel 6

25

In einen Hochtemperatur-Färbeapparat enthaltend 2 Liter einer wässrigen Flotte, die

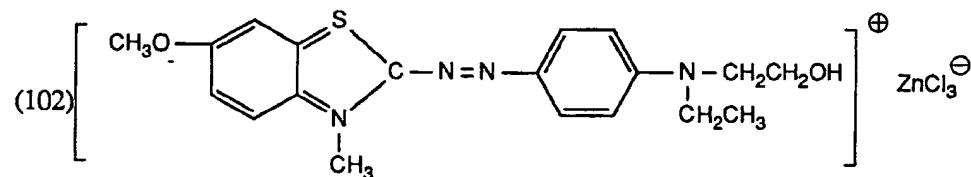
2 g eines amphoteren sulfatierten Fettaminpolyethylenglykolethers,

12 g kalz. Natriumsulfat,

1,5 g eines Farbsalzes der Formel

30

35



40

und 3 g der gemäss Beispiel 2 hergestellten wässrigen Hilfsmitteldispersion enthält und mit Essigsäure auf pH 4,5 eingestellt ist, werden 100 g eines Dacron 64-Gewebes (säuremodifizierte Polyesterfasern) eingebracht. Man erhitzt das Färbebad innerhalb von 30 Minuten auf 120°C und färbt 1 Stunde bei dieser Temperatur. Als dann wird das Färbebad auf 70°C abgekühlt, das Substrat neutralisiert, gespült und wie üblich getrocknet.

Die Färbeflotte zeigt während des Färbens keine Ausfällungen und Ablagerungen. Man erhält somit eine gleichmässige und lichte rote Färbung.

45

Gleichmässige lichte rote Färbungen werden auch erhalten, wenn anstelle der Hilfsmittelformulierung gemäss Beispiel 2 die gemäss den Beispielen 1 oder 3 hergestellten Hilfsmittelformulierungen eingesetzt werden.

50

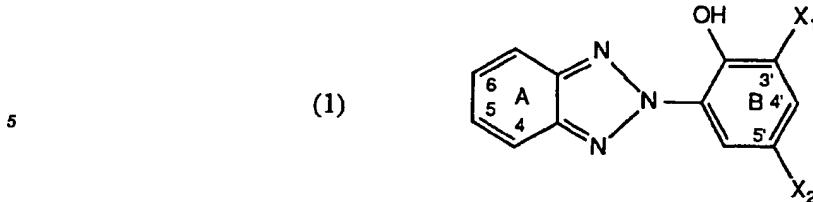
Patentansprüche

1. Wässrige Dispersion einer 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazolverbindung, dadurch gekennzeichnet, dass sie

(a) 5 bis 50 Gewichtsprozent einer Benzotriazolverbindung der Formel

55

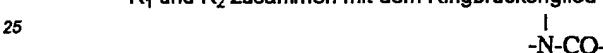
EP 0 474 595 A1



10 worin einer der Substituenten X_1 und X_2 Wasserstoff bedeutet oder X_1 und X_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder die Gruppe



20 darstellen, in der
 R_1 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl, $\text{C}_6\text{-C}_8$ -Cycloalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ -Aralkyl oder $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl,
 R_2 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{17}$ -Alkenyl, $\text{C}_5\text{-C}_8$ -Cycloalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ -Aralkyl, $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ -Aralkenyl oder $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl
und
n 1 oder 2 bedeuten und sofern $n = 1$ ist,
 R_1 und R_2 zusammen mit dem Ringbrückenglied



30 auch einen ein- oder mehrkernigen stickstoffhaltigen Heterocyclus bilden können und in diesem Falle
 R_1 -CO- oder unsubstituiertes oder durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl substituiertes Methylen und R_2 $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkylen,
 $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkenylen, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Arylen oder Di-, Tetra- oder Hexahydro- $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Arylen, wobei die freien
Valenzen der cyclischen Reste stets ortho zueinander stehen, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy, Halogen,
 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl, $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ -Aralkyl oder $\text{C}_5\text{-C}_8$ -Cycloalkyl beseituen,
der Ring A in den Stellungen 4, 5 und 6 durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy, Carboxy, Carbonsäure- $\text{C}_1\text{-C}_4$
-alkylester, Carbonsäureamid, Sulfonsäure- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkylester, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylsulfonyl oder Halogen und
35 der Ring B in den Stellungen 3', 4' und 5' durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy, Halogen, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl, $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ -Aralkyl oder $\text{C}_5\text{-C}_8$ -Cycloalkyl substituiert sein kann,
(b) 0 bis 18 Gewichtsprozent einer anionischen Verbindung und
(c) 0 bis 18 Gewichtsprozent einer nichtionischen Verbindung enthält, mit der Massgabe, dass von den
komponenten (b) und (c) mindestens eine vorhanden sein muss.

40 2. Dispersion gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die komponente (a) der Formel (1) entspricht worin der durch R_1 und R_2 zusammen mit dem Ringbrückenglied



gebildete Heterocyclus ein Lactamring ist.

50 3. Dispersion gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die komponente (a) der Formel (1) entspricht worin das durch R_1 und R_2 zusammen mit dem Ringbrückenglied



55 gebildete Heterocyclus das 2,5-Dioxopyrrolidin-, 3,4-Di-, 3,4,5,6-Tetra- oder 3,4,5,6,8,9-H-xahydrophthalimid ist.

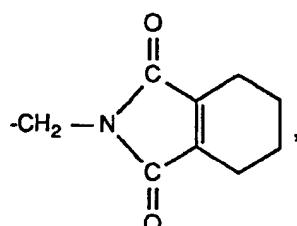
4. Dispersion gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die komponente (a) der Formel (1) ent-

EP 0 474 595 A1

spricht worin von X_1 und X_2 ein X die Gruppe der Formel

5

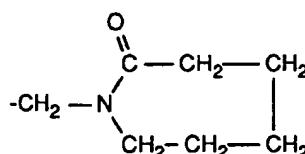
(2)



10

15

(3)

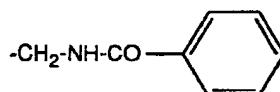


20

oder

25

(4)



und das andere X Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet und der Ring A unsubstituiert oder durch Chlor substituiert ist.

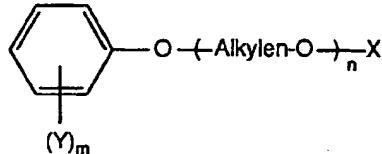
30

5. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) eine Verbindung aus der Gruppe der

(ba) sauren Ester oder deren Salze von Alkylenoxidaddukten der Formel

35

(5)



40

worin X den Säurerest einer anorganischen, Sauerstoff enthaltenden Säure, wie z.B. Schwefelsäure oder vorzugsweise Phosphorsäure, oder auch den Rest einer organischen Säure und

45 Y C_1 - C_{12} -Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten, "Alkylen" für den Ethylenrest oder Propylenrest steht, und m 1 bis 4 und n 4 bis 50 sind, wobei wenn m 2 bis 4 ist, Y verschiedene Bedeutungen annehmen kann,

(bb) Polystyrolsulfonate,

(bc) Fettsäuretauride,

(bd) alkylierten Diphenyloxid -mono- oder di-sulfonate,

(be) Sulfonate von Polycarbonsäureestern,

(bf) mit einer organischen Dicarbonsäure, oder einer anorganischen mehrbasischen Säure in einen sauren Ester übergeführten Anlagerungsprodukt von 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettamine, Fettamide, Fettsäuren oder Fettsäureketone je mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder an drei- bis sechswertige Alkanole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,

(bg) Ligninsulfonat und

(bh) Formaldehyd-Kondensationsprodukte, ausgewählt ist.

6. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) eine

EP 0 474 595 A1

anionisch V rbindung der Form I (5) ist, worin Y C₄-C₁₂-Alkyl, Benzyl oder α -Methylbenzyl bedeutet.

7. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) eine Verbindung der Formel

5

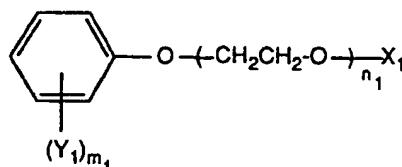
10

15

20

25

(6)



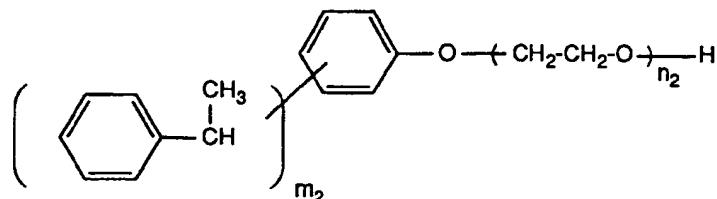
ist, worin Y₁ C₄-C₁₂-Alkyl, Phenyl, Tollyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl oder Tollyl-C₁-C₃-alkyl bedeutet, X₁ ein Säurerest ist, der sich von Schwefelsäure oder Orthophosphorsäure ableitet, und m₁ 1 bis 3 und n₁ 4 bis 40 sind, wobei wenn m₁ 2 oder 3 ist, Y₁ verschiedene Bedeutungen annehmen kann..

8. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) ein saurer Phosphorsäureester oder dessen Salz des Oxalkylierungsproduktes von 6 bis 30 Mol Ethylenoxid an 1 Mol 4-Nonylphenol oder Dinonylphenol oder an 1 Mol einer Verbindung, die durch Anlagerung von 1 bis 3 Mol Styrol, α -Methylstyrol oder Vinyltoluol an 1 Mol Phenol, Kresol oder Xylenol hergestellt worden ist, ist.

9. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) ein saurer Phosphorsäureester oder dessen Salz des Oxalkylierungsproduktes der Formel

30

(7)



35

ist, worin m₂ 1 bis 3 und n₂ 8 bis 30 sind.

10. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als anionische Komponente (b) ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit einer aromatischen Sulfonsäure enthält.

11. Dispersion gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie als anionische Komponente (b) ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit Ditolylethersulfonat enthält.

12. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die anionische Komponente (b) ein Gemisch aus den Komponenten (ba) bis (bh) ist.

13. Dispersion gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die anionische Komponente (b) ein Gemisch aus einem Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit Ditolylethersulfonat und einem sauren Phosphorsäureester oder dessen Salz des Oxalkylierungsproduktes der in Anspruch 9 definierten Formel (7) ist.

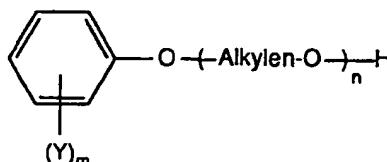
14. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (c) eine nichtionische Verbindung aus der Gruppe d ist
(ca) Alkylenoxidaddukte der Formel

55

EP 0 474 595 A1

5

(11)



10

worin Y C_1 - C_{12} -Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,
 "Alkylen" für den Ethylenrest oder Propylenrest steht und
 m 1 bis 4 und n 4 bis 50 sind, wobei wenn m 2 bis 4 ist, Y verschiedene Bedeutungen annehmen kann,

15

(cb) Alkylenoxiaddukte an

(cba) gesättigte oder ungesättigte 1-6-wertige aliphatische Alkohole,

(ccb) Fettsäuren,

(cbc) Fettamine,

(cbd) Fettamide,

(cbe) Diamine,

(cbf) Sorbitanester,

(cc) Alkylenoxid-Kondensationsprodukte (Blockpolymerivate)

20

(cd) Polymerivate von Vinylpyrrolidon, Vinylacetat oder Vinylalkohol, und

(ce) Co- oder Ter-polymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylacetat und/oder Vinylalkohol enthalten.

25

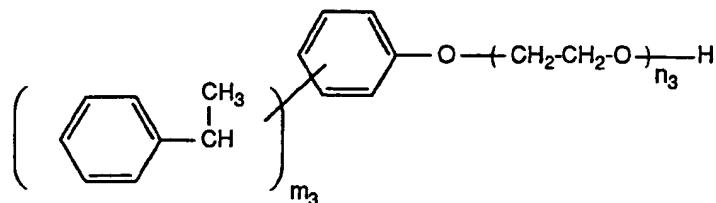
15. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (c) ein Addukt von 8 bis 30 Mol Ethylenoxid an 1 Mol 4-Nonylphenol, an 1 Mol Dinonylphenol oder an 1 Mol von Verbindungen, die durch Anlagerung von 1 bis 3 Mol von Styrolen an 1 Mol Phenol hergestellt werden, ist.

30

16. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (c) ein Ethylenoxidaddukt der Formel

35

(12)



40

ist, worin m_3 1 bis 3 und n_3 8 bis 30 bedeuten.

45

17. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als anionische Komponente (b) ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit einer aromatischen Sulfonsäure und als nichtionische Komponente (c) ein Alkylenoxidaddukt der in Anspruch 14 definierten Formel (11) enthält.

50

18. Dispersion gemäss Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie als nichtionische Komponente (c) eine Mischung aus einem Alkylenoxidaddukt der in Anspruch 14 definierten Formel (11) und einem Alkylenoxid-Kondensationsprodukt (cc) enthält.

55

19. Dispersion gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie als nichtionische Komponente (c) ein Alkylenoxid-Kondensationsprodukt (cc) enthält.

60

20. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als anionische Komponente (b) ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit einer aromatischen Sulfonsäure und als nichtionische Komponente (c) ein Alkylenoxid-Addukt an Sorbitanester enthält.

65

21. Dispersion gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie als anionische Komponente (b) einen sauren Phosphorsäureester oder dessen Salz des Oxalkylierungsproduktes der in Anspruch 9 definierten

EP 0 474 595 A1

Formel (7) und als nichtionogene Komponente (c) ein Alkyl noxidaddukt der in Anspruch 14 definierten Formel (11) enthält.

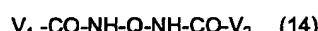
5 22. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich als Komponente (d) ein Stabilisierungs- oder Verdickungsmittel enthält.

10 23. Dispersion gemäss Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (d) eine 0,5 bis 10 %ige wässrige Lösung oder Dispersion einer polymerisierten ethylenisch-ungesättigten Mono- oder Dicarbon- säure von 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, insbesondere Polyacrylsäure ist.

15 24. Dispersion gemäss Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (d) ein Polysaccharid ist.

25 25. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich ein Antischaummittel enthält.

20 26. Dispersion gemäss Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Antischaummittel ein Alkylen diamid der Formel

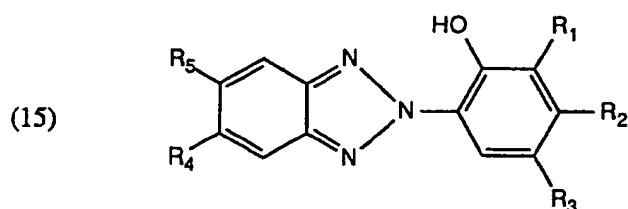


ist, in der V_1 und V_2 , unabhängig voneinander, je einen aliphatischen Rest mit 9 bis 23 Kohlenstoffatomen und Q einen Alkylenrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten.

25 27. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich ein Konserverungsmittel und/oder ein Gefrierschutzmittel enthält.

28. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (a) ein Gemisch aus einer Benzotriazolverbindung der Formel (1) und einer Benzotriazolverbindung der Formel

30



35

Worin

40 R_1 Wasserstoff, $C_1 - C_{12}$ -Alkyl, Chlor, $C_5 - C_8$ -Cycloalkyl oder $C_7 - C_9$ -Phenylalkyl,

R_2 Wasserstoff, $C_1 - C_4$ -Alkyl, $C_1 - C_4$ -Alkoxy, Chlor oder Hydroxy,

R_3 $C_1 - C_{12}$ -Alkyl, $C_1 - C_4$ -Alkoxy, Phenyl, ($C_1 - C_8$ -Alkyl)-phenyl, $C_5 - C_8$ -Cycloalkyl, $C_2 - C_9$ -Alkoxy carbonyl,

Chlor, Carboxyethyl oder $C_7 - C_9$ -Phenylalkyl,

R_4 Wasserstoff, Chlor, $C_1 - C_4$ -Alkyl, $C_1 - C_4$ -Alkoxy oder $C_2 - C_4$ -Alkoxy carbonyl, und

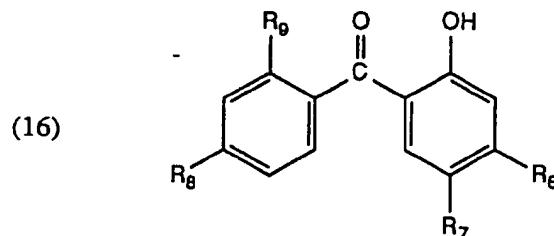
45 R_5 Wasserstoff oder Chlor

bedeuten, enthält.

29. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (a) ein Gemisch aus einer Benzotriazolverbindung der Formel (1) und einer Benzophenonverbindung der Formel

50

EP 0 474 595 A1



10

Worin

R₆ Wasserstoff, Hydroxy, C₁ -C₁₄ -Alkoxy oder Phenoxy,R₇ Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄ -AlkylR₈ Wasserstoff, Hydroxy oder C₁-C₄ -Alkoxy und

15

R₉ Wasserstoff oder Hydroxy

bedeuten, enthält.

30. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente
 (a) ein Gemisch aus einer Benzotriazolverbindung der Formel (1), einer Benzotriazolverbindung der For-
 20 mel (15) und einer Benzophenonverbindung der Formel (16) enthält.

31. Dispersion gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf die gesamte Dispersion,
 5-50 Gewichtsprozent der Komponente (a),
 0-18 Gewichtsprozent der Komponente (b),
 25 0-18 Gewichtsprozent der Komponente (c),
 0-5 Gewichtsprozent der Komponente (d),
 0-8 Gewichtsprozent einer weiteren, von der Komponente (b) verschiedenen anionischen Kompo-
 nente,
 0-8 Gewichtsprozent einer weiteren von Komponente (c) verschiedenen nichtionischen Kompo-
 30 nente,
 0-7 Gewichtsprozent eines Antischaummittel,
 0-1 Gewichtsprozent eines Konservierungsmittels und
 0-20 Gewichtsprozent eines Gefrierschutzmittels enthält.

35 32. Verwendung der wässrigen Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 31 beim Färben von synthe-
 tischen Fasermaterialien, insbesondere Polyesterfasern oder säuremodifizierten Polyesterfasern.

33. Verfahren zum Färben von Synthesefasern, vorzugsweise Polyesterfasern oder säuremodifizierte Poly-
 40 esterfasern, enthaltendem Textilmaterial mit Dispersionsfarbstoffen bzw. kationischen Farbstoffen,
 dadurch gekennzeichnet, dass man dieses Material in Gegenwart einer wässrigen Dispersion einer Ben-
 zotriazolverbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 31 färbt.

45

50

55

EP 0 474 595 A1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 81 0661

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
X	EP-A-0 345 219 (CIBA-GEIGY AG)	1,5-11, 14,19, 22-27, 31-33 1,28-30	D06P1/642 D06M13/358 C09B67/46
Y	* Seite 2, Zeile 3 - Seite 6, Zeile 44 *		
X	US-A-3 629 192 (H. HELLER ET AL) * Spalte 1, Zeile 34 - Zeile 43 * * Spalte 2, Zeile 1 - Spalte 3, Zeile 6 * * Spalte 7, Zeile 15 - Zeile 30 *	1-4	
Y	---	1,28-30	
X	DE-A-2 536 335 (SUMITOMO CHEMICAL CO. LTD.) * Seite 1, Absatz 1 * * Seite 2, letzter Absatz - Seite 3, Absatz 7 * * Seite 12, Absatz 2; Beispiel 21 * & US-A-4 077 971	1-4	
Y	---	1,28-30	
Y	FR-A-2 546 544 (SANDOZ S.A.) * Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 35 *	1,28-30	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5)
	-----		C09B C08K D06P D06M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	29 NOVEMBER 1991	MONTERO LOPEZ B.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patendifikument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			